

Molecular Asymmetry of Carotenoids Bound to Light-Harvesting Pigment-Protein Complexes

(光捕集複合体タンパク質複合体に結合したカロテノイド分子の非対称性)

理学研究科 数物系専攻

平成 25 年度

堀部 智子

【論文内容の要約】

あらゆる光合成生物は、光捕集複合体を持つ。その機能は、光捕集、反応中心(RC)へのエネルギー供給、RC へのエネルギー供給の調節が知られる。カロテノイドは(バクテリア)クロロフィルと共に光捕集複合体に必ず結合している光合成色素である[1]。カロテノイドのスペクトロスコピックな特徴は、主に中央の π 共役電子系が担う。この電子状態 S_0 , S_1 および S_2 は、共役鎖を C_{2h} 点対称に近似するとき、それぞれ、 $^1A_g^-$, $^1A_g^-$, $^1B_u^+$ に分類される。特徴的な 400 から 500nm にかけての強い光吸収は、最低 1 光子許容遷移である、 S_0 から S_2 への遷移による[2-4]。

これまでの光捕集複合体における現象の物理に対する理解は、結合したカロテノイドに、 C_{2h} 点対称性を適用した上で進められてきた[3,4]。しかしながら、光捕集複合体に結合したカロテノイドにこの対称性を用いることが適切かどうかは疑問であった。なぜならば、周辺のタンパク質等との分子間相互作用の影響により、実際には非対称であることが推測されるためである。そこで、本研究では、大きく分けて 3 つの実験により、光捕集複合体に結合したカロテノイドに対する非対称性仮説の実証を試みた。

3 つ実験とは、(1) 紅色光合成細菌 *Rhodospirillum(Rsp.) rubrum* 由来の LH1 タンパク質に結合した spirilloxanthin (図 1 a) に対する Stark 吸収スペクトルの偏角依存性の測定、(2) 紅色光合成細菌 *Rsp. rubrum* 由来の LH1 タンパク質複合体と All-trans-3,4-dihydroanhydrorhodovibrin (図 1 b) を用いた LH1 再会合の実験、(3) *Phaeospirillum(Phs.) molischianum DSM-120* 由来の 2 種類の LH2 に結合したカロテノイドに対する Stark 吸収分光である。

紅色光合成細菌の光捕集色素タンパク質複合体(LH)は様々な光合成生物の光捕集複合体の中でも、比較的、実験試料として調製が容易である。また、過去に、*Rhodopseudomonas acidophila* 10050 および *Phs. molischianum* DSM119 由来の LH2 には高分解な X 線結晶構造解析が報告されている[5,6]。

Stark 吸収分光では、物質に電場を印加することによる吸収スペクトルの変化(Stark 吸収スペクトル)を測定する。Liptay らによる解析理論は、Stark 吸収

スペクトルと色素分子の光励起における分極率変化($\Delta\alpha$)および双極子モーメント変化($\Delta\mu$)とを結びつける[7]. つまり, Stark 吸収スペクトルに対する解析により, 分子非対称性に直結した物理パラメータを求めることができる.

実験(1)では, LH1 に結合したカロテノイドの非対称性を観測する目的で, *Rsp. rubrum* S1 由来の LH1 に結合したカロテノイドである spirilloxanthin に対して, Stark 吸収スペクトルの χ 依存性を調べた. 偏光角 χ を実験パラメータとして得ることにより, 一般的な, マジックアングルにおける測定の場合に加えて, 遷移双極子に対する $\Delta\alpha$ 及び $\Delta\mu$ の成す角度という, 2 つ多くの物理パラメータを決定することができた. その結果, 有意な $|\Delta\mu|$ の値および遷移双極子に対する $\Delta\alpha$ 及び $\Delta\mu$ の向きの有意な差を検出した. このことから, LH1 に結合した spirilloxanthin が非対称性を持つことを明らかにした.

実験(2)では, LH1 再会合実験を行った. LH1 再会合は, LH1 複合体を任意のカロテノイドとカロテノイド欠損 LH1 サブユニット型複合体から自己会合的に作る技術である. 過去の研究では, 共役二重結合数(n)が 10 から 13 まで連続的に異なる 4 種類のカロテノイドを用いた LH1 再会合体が創成され, 分光学的性質が調べられた. その結果, 4 種類のうち rhodopin (図 1 c) を含む LH1 再会合体(REC_{rho})が, わずかながらも特異な性質を示した. この原因は, rhodopin 末端の OH 基が BChl *a* 分子近傍に配置され相互作用していることにありと推測された. ただし, 共役鎖部分の影響が原因である可能性が残っていた[8]. 本実験ではその原因を確認するため, rhodopin の OH 基を OCH₃ 基に置き換えた構造である 3,4-dihydroanhydrorhodovibrin を用いた再会合実験を行った. その結果, 3,4-dihydroanhydrorhodovibrin を含む再会合体(REC_{34anh})の創成に成功した. REC_{34anh} の示した Bacteriochlorophyll *a* Q_y 吸収ピークの値から, 過去の研究で示された, rhodopin を含む LH1 再会合体の特異な性質の原因が rhodopin 末端の OH 基にあることが判明した. また, カロテノイドの n と励起エネルギー伝達効率の関係をまとめることができた. その結果, カロテノイド分子の化学構造の非対称性が, LH1 におけるカロテノイド→バクテリオクロフィル間の励起エネルギー伝達効率に影響を与えることを明らかにした.

実験(3)では, カロテノイド分子環境と非対称性の関係を調べるため, *Phs. molischianum* DSM120 由来 B800-820 及び B800-850 型 LH2 に結合したカロテノイドである rhodopin の Stark 吸収スペクトルを測定した. 従来の解析及び半量子力学的な解析の結果, B800-820 型の LH2 に結合した rhodopin の方が B800-850 型 LH2 に結合したものよりも, $|\Delta\mu|$ が 2[D/f] 大きいことがわかった. この違いに関して, LH2 のモデル構造解析及び半経験的分子軌道計算を用いて, 構造の違いという観点で考察した. その結果, $|\Delta\mu| > 2 [D/f]$ の非対称性の違いは, rhodopin の骨格捻れの少しの違いだけでは生じないような, 大きな違いであることがわ

かった．また，2 種類の LH2 に結合した rhodopin の間には，C21-C24 の部位における立体的な構造の違いがあることが推測された．

上記の実験を通して LH におけるカロテノイド分子の無視できない非対称性が観測された．このことから本研究は，LH の中で起こる物理現象にカロテノイド分子の非対称性が重要である可能性を指摘した．

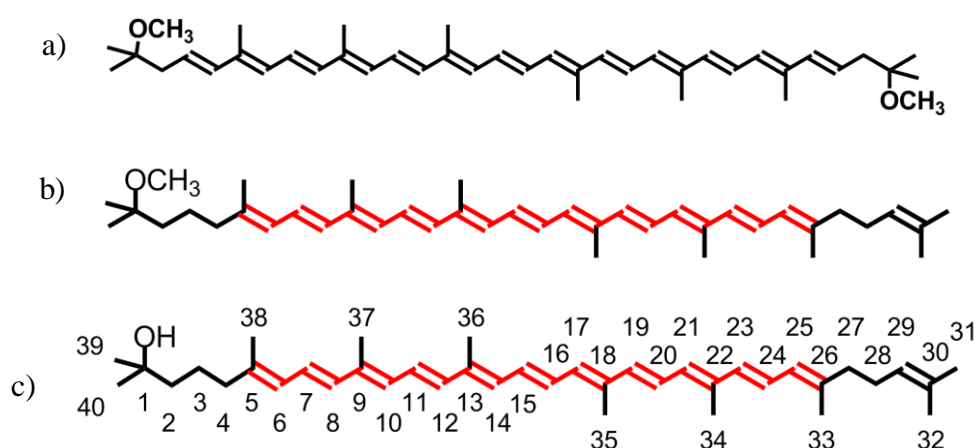


図 1 本実験で扱ったカロテノイドの化学構造

a) spirilloxanthin, b) 3,4-dihydroanhydrorhodovibrin, c) rhodopin

References

- [1] R.E. Blankenship, *Molecular Mechanisms of Photosynthesis*, Wiley-Blackwell, 2014.
- [2] Y. Koyama, M. Kuki, P.O. Andersson, T. Gillbro, *Photochem. Photobiol.* **63** (1996) 243.
- [3] T. Polivka, V. Sundstrom, *Chem. Rev.* **104** (2004) 2021.
- [4] T. Polivka, H.A. Frank, *Acc. Chem. Res.* **43** (2010) 1125.
- [5] G. McDermott, S.M. Prince, A.A. Freer, A.M. Hawthornthwaitelawless, M.Z. Papiz, R.J. Cogdell, N.W. Isaacs, *Nature* **374** (1995) 517.
- [6] J. Koepke, X.C. Hu, C. Muenke, K. Schulten, H. Michel, *Structure* **4** (1996) 581.
- [7] W. Liptay, *Dipole Moments and Polarizabilities of Molecules in Excited Electronic States*, ACADEMIC PRESS, New York, 1974.
- [8] K. Nakagawa, S. Suzuki, R. Fujii, A.T. Gardiner, R.J. Cogdell, M. Nango, H. Hashimoto, *J. Phys. Chem. B* **112** (2008) 9467.